



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属 理论前沿与技术丛书
SERIES OF THEORETICAL AND TECHNOLOGICAL FRONTIERS OF
NONFERROUS METALS

催化浸金电化学基础与技术

ELECTROCHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF CATALYTICAL LEACHING OF GOLD

姜涛 杨永斌 著

Jiang Tao Yang Yongbin



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

催化浸金电化学基础与技术

ELECTROCHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
CATALYTICAL LEACHING OF GOLD

姜涛 杨永斌 著
Jiang Tao Yang Yongbin



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

催化浸金电化学基础与技术/姜涛,杨永斌著. —长沙:中南大学出版社,2010.12

ISBN 978-7-5487-0176-7

I. 催... II. ①姜...②杨... III. 堆浸-提取冶金-电化学
IV. TF831.03

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第263514号

催化浸金电化学基础与技术

姜涛 杨永斌 著

-
- 责任编辑 胡业民
责任印制 文桂武
出版发行 中南大学出版社
社址:长沙市麓山南路 邮编:410083
发行科电话:0731-88876770 传真:0731-88710482
印 装 长沙瑞和印务有限公司

-
- 开 本 720×1000 B5 印张 12 字数 229千字
版 次 2011年10月第1版 2011年10月第1次印刷
书 号 ISBN 978-7-5487-0176-7
定 价 55.00元
-

图书出现印装问题,请与出版社调换

内容简介

Introduction

本书在作者多年从事黄金提取冶金研究的基础上撰写而成。针对金矿浸出速率慢的问题，提出了协同催化浸金的学术思想，阐述了氰化物和硫代硫酸盐两种体系催化浸金的研究结果。主要包括常规氰化体系中金溶解的电化学动力学行为，重金属离子对金氰化溶解阳极过程的催化效应，重金属离子和过氧化氢对金氰化溶解阴极过程的强化作用，协同催化浸金的混合电位原理，硫代硫酸盐体系催化浸金的电化学与动力学，氰化物和硫代硫酸盐体系催化浸金的工艺技术。

本书既论述催化浸金的基本理论，也介绍实际矿石催化浸出的技术，可供高校矿物加工和冶金工程专业的师生和从事相关工作的科研、设计、生产人员参考。

本书得到国家杰出青年科学基金项目(编号: 50725416)和国家自然科学基金项目(编号: 51074182)资助。

作者简介

About the Authors

姜涛，1963年生于安徽省濉溪县，工学博士，教授，国家杰出青年科学基金获得者，教育部长江学者计划特聘教授，中国金属学会炼铁学术委员会委员，美国矿物、金属与材料学会(TMS)火法冶金学术委员会副主席。

1991年至2000年任原中南工业大学讲师、教授、博士生导师，2000年至2003年任美国犹他大学冶金系访问教授。主要从事铁矿造块与还原、金银矿石提取、复杂铁矿综合利用领域的科学研究和人才培养工作，曾获国家发明二等奖和省部级科技奖励12项，著有《提金化学》、《Direct Reduction of Composite Binder Pellets and Use of DRI》等，出版教材《烧结球团学》，在国内外发表学术论文200余篇，获授权发明专利22项，培养硕士、博士研究生52名。

杨永斌，1969年生于江西省莲花县，博士，中南大学副教授。主要从事金银矿石提取、多金属复杂矿产资源及二次资源综合利用、铁矿烧结球团与直接还原等领域的科学研究和人才培养工作。主持或参与国家科技攻关计划、国家自然科学基金、国际合作、省校合作等科研项目30余项，发表学术论文50余篇，获省部级一等奖1项，二等奖3项，获国家发明专利14项，培养硕士研究生14名，协助指导博士研究生3名。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委员 (按姓氏笔画排序)

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张懿	中国工程院院士	陈景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周廉	中国工程院院士	钟振	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

罗涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版局副局长)

张麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东(教授 中南大学出版社社长)

委员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 陈灿华

胡业民 刘辉 谭平 张曦 周颖

汪宜晔 易建国 李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础，是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国，我国在有色金属研究领域，特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速，产量连年来居世界首位，有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时，有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出，对国外资源的依赖程度逐年增加，严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展，已探明的优质矿产资源接近枯竭，不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机，而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后，对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合有色金属科技图书的出版，对于提高我国有色金属工业的自主创新能力，促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用，确保我国有色金属产业的可持续发展，具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目，《有色金属理论与技术前沿丛书》计划出版 100 种图书，涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。《有色金属理论与技术前沿丛书》瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在《有色金属理论与技术前沿丛书》的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、科研院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2010年12月

前言

Foreword

现代提金方法始于19世纪末,以1889年世界第一个氰化提金厂建成为标志,从此黄金提取工艺进入氰化法时代。

氰化法提金具有试剂耗量低、工艺简单等优点,其主要问题是试剂毒性大、浸出速率低。几乎从氰化法诞生之日起,提金工作者就开始探索和研究无毒的非氰化提金方法,试图取代氰化法。但因试剂消耗大、效率低、成本高、浸出液中金难回收等问题,这一愿望未能实现。

然而,随着易处理金矿资源的不断减少,氰化提金法也遇到了挑战。一些含硫、砷、碳和有色金属的复杂共生金矿和微细粒金矿,氰化法也难以有效处理。这再次刺激了提金工作者对非氰化法的兴趣。硫代硫酸盐法因试剂价格低、无毒、在碱性介质中浸金、能直接浸出含金硫化矿等优点,被认为是最有工业应用前景的非氰化提金方法。

像氰化法一样,硫代硫酸盐法在常温下浸金也存在浸出时间长、速率低的问题。虽然实验室研究表明,将浸出体系加热可显著提高浸金速率,但硫代硫酸盐的分解速率也随温度的升高而加快,使得生产过程难以控制、浸金指标不稳定。已报道的加热浸出生产实例大都在投产后不久就停止了。

鉴于目前占支配地位的氰化提金法和最有应用前景的非氰化提金法,都存在浸金速率低的问题,因而强化浸金过程、提高浸金速率成为提金工作者需要解决的重要课题。

数十年来,国内外在强化浸金特别是强化氰化浸金方面做了大量工作。纯氧、过氧化物等助浸技术已在部分企业获得应用。尽管如此,氰化浸金过程一般仍需10~20 h甚至更长时间,浸金过程的强化似乎达到了极限。

工艺技术的进步有赖于理论的进一步发展和突破。本书在进一步研究和认识浸金电化学行为的基础上,提出了协同催化浸金的思想。金的浸出属固液多相反应,但又不同于一般的固液反

应，浸出过程由相互制约的阴、阳两个电极过程组成，金在阳极区给出电子并与浸金剂配位后进入溶液，氧或氧化剂在阴极区接受金给出的电子，电子的持续交换使得浸出过程得以进行。浸金速率由阴、阳两个电极过程中速率慢的电极过程控制，要最大限度地提高浸金速率，必须同时提高阴、阳两个电极过程的速率，实现阴、阳两极协同催化。从电化学本质上看，添加纯氧或过氧化物都仅强化浸金的阴极过程，因而效果是有限的。

本书的基本内容就是基于这一思想展开的。

鉴于不同体系中金的溶解行为差别很大，本书分别研究了氰化物和硫代硫酸盐两种体系中催化浸金的电化学行为和浸金技术。第1章介绍了提金发展简史和技术的进展；第2章在进一步认识氰化提金动力学和电化学本质的基础上，阐述了协同催化浸金的基本思路；第3章较为系统地研究了常规氰化浸金体系中阴、阳两极过程电化学动力学行为；第4章研究了重金属离子对金氰化溶解阳极过程的催化效应；第5章研究了重金属离子和过氧化氢对金氰化溶解阴极过程的强化作用；第6章则在第4、5章的基础上，应用混合电位理论，阐明了协同催化浸金的技术原理和方法；第7章系统研究了硫代硫酸盐体系催化浸金的电化学与动力学行为；第8章和第9章分别介绍了氰化物和硫代硫酸盐体系对不同类型金矿催化浸出的工艺技术和浸出效果。

在本书完稿和出版之际，作者特别感谢国家自然科学基金委员会的支持，感谢王淀佐院士等老师多年的教诲和培养，感谢同事和研究生们的支持和帮助，同时感谢出版社领导、编辑的鼓励和为本书出版付出的劳动。

虽然本书提出了协同催化浸金的命题并对此进行了研究和探讨，但掩卷三思，本书仅回答了“什么”和“如何”的问题，且为一家之言，至于“为什么”的问题，还有待于作者和有志于此方向的同仁进一步研究和解答。对书中的不足、错误甚至谬误之处，真诚地欢迎各位读者批评指正。

姜涛

2010年12月于长沙

第1章 概论	1
1.1 黄金提取技术的发展历史概况	1
1.2 氰化浸金方法的起源	1
1.3 氰化浸金的主要技术进展	2
1.3.1 直接从矿浆中吸附回收金的提金工艺	2
1.3.2 富氧浸金技术	4
1.3.3 过氧化试剂助浸技术	5
1.3.4 其他技术进展	6
参考文献	7
第2章 协同催化浸金的电化学原理	11
2.1 氰化浸金的化学原理	11
2.1.1 氰化浸金的溶液化学原理	11
2.1.2 氰化浸金的化学反应机理	11
2.2 氰化浸金的动力学	14
2.2.1 浸金速率过程	14
2.2.2 浸金速率模型	15
2.3 氰化浸金的电化学	18
2.3.1 氰化浸金的电化学本质	18
2.3.2 氰化浸金的电极反应机理	18
2.4 协同催化浸金的电化学原理	22
2.4.1 氰化浸金的电极过程动力学	22
2.4.2 电化学协同催化浸金	25
参考文献	26
第3章 常规氰化浸金的电极过程动力学	31
3.1 金氰化溶解的阳极过程动力学特性	31
3.1.1 阳极极化曲线	31
3.1.2 氰化物浓度的影响	33
3.1.3 pH 的影响	35

3.1.4	温度的影响	36
3.1.5	电极转速的影响	39
3.2	氧在金电极上阴极还原的动力学特性	40
3.2.1	氧的阴极还原反应	40
3.2.2	pH 的影响	41
3.2.3	氧浓度的影响	43
3.2.4	温度的影响	46
3.2.5	电极转速的影响	46
3.3	本章小结	47
第4章	重金属催化金氰化溶解阳极过程动力学	49
4.1	氰化浸金的阳极催化技术概述	49
4.2	重金属种类的影响	52
4.3	重金属离子浓度的影响	53
4.3.1	铅、铋、铊离子浓度的影响	56
4.3.2	汞离子浓度的影响	56
4.3.3	银离子浓度的影响	57
4.4	重金属催化金阳极溶解的动力学特性	58
4.4.1	重金属催化下氰化物的影响	58
4.4.2	重金属催化下 pH 的影响	61
4.4.3	重金属催化下温度的影响	63
4.4.4	重金属催化下的电极转速的影响	67
4.5	本章小结	71
	参考文献	72
第5章	重金属及过氧化氢对金溶解阴极过程的催化	75
5.1	浸金体系的阴极催化技术研究概况	75
5.2	重金属离子存在时氧阴极还原的动力学特性	76
5.2.1	重金属离子对氧阴极还原过程的催化作用	76
5.2.2	重金属浓度对氧阴极还原的影响	81
5.2.3	重金属存在时电极转速对氧阴极还原的影响	85
5.3	过氧化氢助浸剂催化下的阴极极化特性	88
5.4	本章小结	89
	参考文献	90
第6章	协同催化浸金的混合电位模型	92
6.1	混合电位模型的建立	92
6.1.1	混合电位模型的构成	92

6.1.2	独立电极反应的相互影响关系	93
6.1.3	电极过程催化时电化学溶解反应的动力学行为	94
6.2	无催化剂时金溶解的混合电位模型	97
6.2.1	无催化剂时不同 pH 条件下的混合电位模型	97
6.2.2	无催化剂时不同氰化物浓度下的混合电位模型	98
6.2.3	无催化剂时不同温度下的混合电位模型	99
6.2.4	无催化剂时不同电极转速下的混合电位模型	101
6.3	协同催化金溶解的混合电位模型	102
6.3.1	氧化剂催化金溶解的混合电位模型	102
6.3.2	重金属催化金溶解的混合电位模型	104
6.3.3	协同催化金溶解的混合电位模型	107
6.4	本章小结	111
	参考文献	112
第 7 章 硫代硫酸盐体系催化浸金的电化学与动力学		113
7.1	硫代硫酸盐法浸金的化学原理	113
7.1.1	硫代硫酸盐法浸金的基本原理	113
7.1.2	硫代硫酸盐法浸金体系溶液化学	116
7.2	金在硫代硫酸盐溶液中的阳极溶解行为	118
7.2.1	研究方法	118
7.2.2	稳态极化曲线	118
7.2.3	线性电位扫描	119
7.2.4	硫代硫酸根浓度及亚硫酸盐的影响	120
7.2.5	铜和(或)氨的作用	121
7.2.6	恒电流阶跃	123
7.2.7	金的阳极溶解机理	124
7.3	硫代硫酸根离子的阳极氧化	125
7.3.1	线性电位扫描	125
7.3.2	浓度效应	126
7.3.3	铜和氨的影响	127
7.3.4	pH 的影响	128
7.3.5	亚硫酸盐的影响	129
7.4	硫代硫酸盐浸金的阴极过程及机理	129
7.4.1	线性电位扫描	129
7.4.2	铜氨配离子的影响	130
7.4.3	硫代硫酸盐的影响	131
7.4.4	气氛的影响	131

4 / 催化浸金电化学基础与技术

7.4.5 阴极过程机理	133
7.4.6 硫代硫酸盐浸金的电化学机理与模型	135
7.5 硫代硫酸盐体系催化浸金动力学	136
7.5.1 硫代硫酸盐浓度的影响	137
7.5.2 pH 的影响	137
7.5.3 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的作用	138
7.5.4 温度效应——溶解活化能	139
参考文献	142
第8章 协同催化含金矿石浸金的技术研究	143
8.1 试验原料	143
8.2 三种含金矿石的浸出特性	144
8.3 难浸硫化物金精矿的协同催化浸金	146
8.3.1 重金属离子催化浸出研究	146
8.3.2 过氧化氢助浸	147
8.3.3 重金属离子和过氧化氢协同催化浸金	151
8.3.4 两段浸出协同催化浸金的研究	152
8.4 易浸硫化物金精矿的协同催化浸金	153
8.4.1 过氧化氢助浸研究	153
8.4.2 重金属与过氧化氢协同催化浸金	153
8.5 低品位氧化物金矿的协同催化浸金研究	157
8.5.1 过氧化氢助浸	157
8.5.2 重金属与过氧化氢协同催化浸金	158
8.6 本章小结	162
参考文献	163
第9章 硫代硫酸盐体系协同催化浸金工艺技术	164
9.1 从含金黄铁矿精矿中浸金	164
9.2 从含铜黄铁矿金精矿中常温常压催化浸金	166
9.3 从含铜黄铁矿金精矿自催化常温常压浸金	168
9.4 从硫代硫酸盐浸出液中回收金的方法	172
9.4.1 锌粉置换法	172
9.4.2 活性炭吸附法	172
9.4.3 铁粉置换法	173
参考文献	174

第1章 概论

1.1 黄金提取技术的发展历史概况

根据可利用资源与技术方法的不同,黄金提取技术的发展可分为三个主要阶段:物理方法提金阶段,化学方法提金阶段以及发展的氰化提金阶段。^[1,2]

从公元前4000年古埃及采金到19世纪80年代末为物理方法提金阶段,该阶段主要开采已单体解离的易选冶砂金矿,主要技术方法为重选和混汞。

从19世纪末到20世纪70年代为化学方法提金阶段。1889年,Crown金矿建起第一座氰化提金厂,标志着提金技术进入了一个新的阶段——化学方法提金阶段。可利用的资源范围扩大到了细粒砂金和丰富的脉金资源,氰化法成为主要技术方法^[1]。

20世纪70年代,提金技术进入了发展的氰化提金阶段。随着各种浸金工艺及催化浸金技术的出现,以前不能处理的低品位矿和微细粒难处理金矿都能用较合适的方法加以处理。所用的技术方法多种多样,如堆浸法、炭浸法(CIL)、炭浆法(CIP)、树脂浸出法(RIL)、树脂矿浆法(RIP),以及富氧法、过氧化氢助浸法等^[2]。

1.2 氰化浸金方法的起源

早在1783年,Scheele首次发现了金能在氰化物溶液中溶解,此后在1843年,Bagrton也发现了同样的事实。到1846年,Elsner首次发现了氧在氰化物溶解金时的必不可少的作用。1987年,McArthur和W Forrest在英国获得了首个“用氰化物溶液从含金、银的矿物中提取金、银”的发明专利,并于两年后在美国获得了专利^[1-5]。

自Crown金矿氰化提金厂于1889年获得成功后,南非(1890年)、美国(1891年)、墨西哥(1894年)等地相继建起了氰化提金厂^[3,4]。此后,氰化浸金在全世界范围内迅速推广,直到目前仍是处理原生矿石最重要、最普遍的方法。

1.3 氰化浸金的主要技术进展

20 世纪 70 年代以来, 由于金价的上涨和许多大型浸染型金矿的发现, 极大地刺激了金矿提取冶金技术的进步, 氰化浸金方法得到了空前的发展。一系列新工艺、新技术相继出现, 使金的氰化浸出工艺及技术水平不断提高。其中, 金的吸附回收技术、富氧浸金技术以及过氧化物助浸技术等对浸金技术水平的发展起到了重大的推动作用, 引领着黄金提取冶金技术发展的主流方向^[4, 6]。

1.3.1 直接从矿浆中吸附回收金的提金工艺

从矿浆中吸附回收金以取代传统锌置换法, 是推动黄金生产发展的重大技术革新。最先获得大规模工业应用的是 20 世纪 70 年代的炭浆法, 该法的应用使金的提取冶金技术自此进入了一个崭新的发展时期。它不仅省去了固液分离和脱气作业, 节省了 20% ~ 50% 的投资和操作费用, 而且大大减少了溶解金的损失。对于固液分离困难或“劫金”现象严重的泥质矿石和含有机质矿石来说, 更是如获至宝。

所用的吸附剂主要有活性炭和树脂, 所采用的吸附方法主要有炭浆吸附法和炭浸吸附法。

(1) 炭浆法(CIP 法)

炭浆法的关键技术之一是从活性炭上脱附。用活性炭吸附金虽然已取得专利近百年, 但由于缺乏脱附金的有效方法, 只能将载金炭焚烧后从炭灰中回收金, 其成本太高, 难以工业利用。自 20 世纪 50 年代美国矿务局 Zadra 教授的开创性工作中提出了从活性炭上化学脱附金的方法后, 才使得活性炭回收金的设想得以实现^[7-10]。此后, 载金炭的化学脱附方法不断改进, 尤其是南非 AARL 实验室发展的 AARL 脱附法^[9, 10], 可取代 Zadra 法。此后, 又出现了一些新的脱附方法, 更加促进了活性炭吸附回收金技术的发展^[10, 11-16]。

1973 年美国 Homestake 金矿安装了一个日处理 2000 t 泥矿的 CIP 厂, 使 CIP 法从实验阶段走向了工业化阶段^[17, 18], 此后 CIP 法得到迅速推广。先是在南非, 然后在澳大利亚, 继而遍及世界各产金国, 20 世纪 80 年代后推广到中国^[4, 17-26]。CIP 法不仅用于处理泥矿, 还用于处理其他任何含金物料。同时, 由于级间筛及其他设备的改进, 线性筛的研制成功, 解决了限制生产的瓶颈问题, 使 CIP 厂的规模可进一步扩大^[25]。现在 CIP 法已成为新建金矿的首选方法, 且目前世界产金量的 50% 以上是用 CIP 法生产的。

(2) 炭浸法(CIL 法)

炭浸法是炭浆法的发展^[27]。活性炭吸附工艺最重要的革新是边浸边吸附的